

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-273987

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

---

(51)Int.Cl. H01G 4/12  
C09D 5/24  
C09D101/10  
H01G 4/30

---

(21)Application number : 10-096847

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.03.1998

(72)Inventor : SANO KAZUKO

---

(54) VEHICLE FOR PASTE FOR INTERNAL ELECTRODE OF LAMINATED CERAMIC  
CAPACITOR AND PASTE USING THE VEHICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vehicle for a paste for an internal electrode for suppressing the sheet attack of a thin film acrylic dielectric green sheet, and provide further paste in use of the vehicle.

SOLUTION: In this vehicle for a paste for an internal electrode containing an organic binder, organic solvent, and metallic powder, the organic binder comprises ethyl cellulose resin containing an ethoxy group of 49.5-53 wt.%, and the organic solvent comprises the mixture of aliphatic hydrocarbon, aliphatic higher alcohol whose fusing point is 194-350° C, and aromatic hydrocarbon. Also, this paste for an inside electrode is obtained by mixing and diffusing metallic powder with the vehicle, and the paste contains the organic binder of 1-8 wt.%, and the organic solvent made of the composition of the aliphatic hydrocarbon of 75-95 wt.%, aliphatic higher alcohol of 1-20 wt.%, and aromatic hydrocarbon of 1-50 wt.%.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273987

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 G 4/12  
C 0 9 D 5/24  
101/10  
H 0 1 G 4/30

識別記号  
3 6 1  
3 0 1

F I  
H 0 1 G 4/12  
C 0 9 D 5/24  
101/10  
H 0 1 G 4/30

3 6 1

3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96847

(22) 出願日 平成10年(1998)3月25日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社  
東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 佐野 和子

東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属  
鉱山株式会社電子事業本部内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストのためのビヒクルおよび該ビヒクルを用いたペースト

(57) 【要約】

【課題】 薄膜のアクリル系誘電体グリーンシートのシートアタックを抑制できるような内部電極用ペーストのためのビヒクルと該ビヒクルを用いたペーストを提供する。

【解決手段】 有機バインダーと有機溶剤と金属粉末とを含有する内部電極用ペーストのためのビヒクルにおいて、前記有機バインダーが49.5～53重量%のエトキシシル基を含有するエチルセルロース系樹脂からなり、かつ前記有機溶剤が脂肪族炭化水素と、融点が194～350℃の脂肪族系高級アルコールおよび芳香族炭化水素との混合物からなる内部電極用ペーストのためのビヒクルを特徴とし、また上記したビヒクルに金属粉末を混合分散させてなる内部電極用ペーストであって、該ペースト中に、1～8重量%の有機バインダーを含有するとともに、それぞれ脂肪族炭化水素が75～95重量%、脂肪族系高級アルコールが1～20重量%、芳香族炭化水素が1～50重量%の組成からなる有機溶剤を含有する内部電極用ペーストを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機バインダーと有機溶剤と金属粉末とを含有する積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストのためのビヒクルにおいて、前記有機バインダーが49.5～53重量%のエトキシル基を含有するエチルセルロース系樹脂からなり、かつ前記有機溶剤が脂肪族炭化水素と、融点が194～350℃の脂肪族系高級アルコールと、芳香族炭化水素との混合物からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストのためのビヒクル。

【請求項2】 請求項1記載のビヒクルに金属粉末を混合分散させてなる積層セラミックコンデンサー内部電極用ペーストであって、該ペースト中に、1～8重量%の有機バインダーを含有するとともに、それぞれ脂肪族炭化水素が75～95重量%、脂肪族系高級アルコールが1～20重量%、芳香族炭化水素が1～50重量%の組成からなる有機溶剤を含有することを特徴としている積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサーの製造に用いる積層セラミックコンデンサー内部電極用ペースト（以下「内部電極用ペースト」という）のためのビヒクルおよび該ビヒクルを用いたペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の積層セラミックコンデンサー（以下「MLCC」という）は、チタン酸バリウムや、鉛を含むペロブスカイト型酸化物などからなるセラミック誘電体層と、Ni、Cuなどの卑金属内部電極層とを交互に数十層積み重ねた積層体により構成されている。そして該積層体は各コンデンサー層が並列接続になるように電極層の両端部、すなわち積層体の側面に外部電極が設けられた構造を有している。

【0003】さてかかるMLCCは一般に以下のように作製される。まずセラミック誘電体粉末と有機バインダーであるアクリル樹脂とをよく混合し、ドクターブレード法により支持体上にシート状の成形体を形成する。このシート状の成形体は一般的に誘電体グリーンシートと呼ばれている。つぎに該誘電体グリーンシート上にNi、Cuなどの卑金属粉末を導電成分とする内部電極用ペーストを電極層として、スクリーン印刷法により印刷して乾燥させる。そして前記電極層が塗布された誘電体グリーンシートを所定枚数重ねて加熱圧着し、電極層と誘電体グリーンシートからなる積層体を形成する。

【0004】その後この積層体は所定寸法に切断されて、電気炉に挿入され、酸化性雰囲気中で脱バインダーを行い、ついで還元性雰囲気中で焼結が行われる。つぎに電極面となる焼結体の側面を研磨した後、研磨面に外部電極用ペーストを塗布、乾燥させ、電気炉に挿入して

外部電極の焼結を行い、外部電極表面に半田付け性を向上させるためのNiメッキやSnメッキを施すことによりMLCCが完成するのである。

【0005】さて内部電極用ペーストは、有機バインダーである樹脂を有機溶剤に溶解したビヒクル中にNi、Cuなどの卑金属粉末を分散させ、さらに組成調整のために有機溶剤を加えたものである。ビヒクル中の有機溶剤には、テルピネオール、メチルエチルケトン、ブチルカルビトールアセテートなどが用いられ、一方バインダーにはエチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂や、メチルメタクリレートなどのアクリル樹脂が使用されている。また後で添加される有機溶剤は芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素などが使用されている。

【0006】代表的な内部電極用ペーストは、エチルセルロースをテルピネオールに溶解したビヒクルにNi粉末を混合分散させ、トリエチルベンゼンなどからなる有機溶剤を加えたものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来の誘電体グリーンシート中の樹脂としてはポリビニルブチラル（以下「PVB」という）が一般的に数多く使用されているが、最近アクリル系が使用されるケースが増えてきた。従来の一般的な内部電極用ペーストには、前述のように有機バインダーとしてエチルセルロースが、また有機溶剤にはテルピネオールが使われ、さらにトリメチルベンゼンなどの有機溶剤が使われているが、このような内部電極用ペーストはアクリル系誘電体グリーンシートに印刷すると、該グリーンシートを溶解してしまう。これは内部電極ペースト中の有機溶剤のテルピネオールとトリメチルベンゼンが誘電体グリーンシート中のアクリル樹脂を溶解してしまうからである。この現象はシートアタックと呼ばれている。

【0008】このようなシートアタックが発生すると、誘電体グリーンシートが支持体から剥がれ難くなり、そのため積層体が形成できなくなる。また誘電体グリーンシートに穴やしわが発生することもあり、このような誘電体グリーンシートを用いてMLCCを製造すると、目的とする静電容量が得られないという問題があった。

【0009】この問題を解決すべくビヒクルの有機溶剤に脂肪族系高級アルコールを用いたものが検討されている。しかしながらこのようなペースト組成によって全てのアクリル系誘電体グリーンシートのシートアタックが無くなるわけではなく、その程度が緩和されているに過ぎないのである。したがって積層セラミックコンデンサーの積層数によりグリーンシート自体の厚さが所定以上ある場合にはこの方法は効果を発揮するものであったが、最近特に求められている高積層化対応の薄膜のグリーンシートに対しては必ずしも十分なシートアタックの防止効果があるとはいえなくなっている。

【0010】そこで本発明は、薄膜のアクリル系誘電体

グリーンシートのシートアタックを抑制できるような内部電極用ペーストのためのビヒクルと該ビヒクルを用いたペーストを提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明の第1の実施態様は、有機バインダーと有機溶剤と金属粉末とを含有する内部電極用ペーストのためのビヒクルにおいて、前記有機バインダーが49.5～53重量%のエトキシシル基を含有するエチルセルロース系樹脂からなり、かつ前記有機溶剤が脂肪族炭化水素と、融点が194～350℃の脂肪族系高級アルコールと、芳香族炭化水素との混合物からなる内部電極用ペーストのためのビヒクルを特徴とするものである。

【0012】また本発明の第2の実施態様は、上記したビヒクルに金属粉末を混合分散させてなる内部電極用ペーストであって、該ペースト中に、1～8重量%の有機バインダーを含有するとともに、それぞれ脂肪族炭化水素が75～95重量%、脂肪族系高級アルコールが1～20重量%、芳香族炭化水素が1～50重量%の組成からなる有機溶剤を含有する内部電極用ペーストを特徴とするものである。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る内部電極用ペーストのためのビヒクルは、脂肪族炭化水素と相溶性の高い有機バインダーとして、エトキシシル基を49.5～53重量%含有するエチルセルロース系樹脂を使用する。また有機バインダーとの相溶性を高くするために、有機溶剤として脂肪族炭化水素、例えばデカン、ノナン、ヘプタンなど、融点が194～350℃の、好ましくは炭素数8～20の芳香族環を持たない脂肪族系高級アルコール、例えばデカノール、オクタノールなどおよび芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンなどを併用するものである。なお脂肪族系高級アルコールの融点を194～350℃としたのは、融点が194℃未満であるとシートアタックを起こし易くなり、一方350℃を超える融点のものはエチルセルロースに溶解しなくなるからである。

【0014】また本発明の内部電極用ペーストにおいては、前記したビヒクルとともに、組成調整のために有機溶剤としてさらに前記したような脂肪族炭化水素を用いている。脂肪族炭化水素を用いることによって誘電体グリーンシートを溶解することが少なく、したがってシートアタックは問題のない程度になるからである。なお脂肪族炭化水素は、前記した脂肪族系高級アルコールおよび芳香族炭化水素有機溶剤との混合物とともに使用し、さらに組成調整用として後に添加するが、その理由は予め添加すると脂肪族炭化水素とエチルセルロースの相溶性が他の溶剤よりないのでビヒクルが作製できなくなるからである。

【0015】つぎにペースト中の総有機溶剤量は、脂肪

族炭化水素が75重量%以上で95重量%以下が好ましい。75重量%未満では他の有機溶剤の含有率が高くなり、シートアタックを起し、また含有率が95重量%を超えると有機バインダーとの溶解性が低くなり分離がおきるからである。また脂肪族系高級アルコールは1重量%以上で20重量%以下が好ましく、20重量%を超えるとシートアタックを起し、また1重量%未満では有機バインダーと脂肪族炭化水素の溶解性が低くなり分離がおきるからである。さらに芳香族炭化水素は1重量%以上で50重量%以下が好ましく、1重量%未満では有機バインダーと脂肪族炭化水素の溶解性が低くなり分離がおき、また50重量%を超えるとシートアタックを起こすからである。

【0016】つぎにペースト中における有機バインダーの含有率は1重量%以上で8重量%以下が好ましい。樹脂量が1重量%未満ではペーストの粘度が低くなり、ダレなどによる膜形状不良の原因となる。また8重量%を超えると粘度が高くなり印刷性が劣るからである。なおペーストを製造するために前記ビヒクルに分散混合される金属粉末としては、従来通りNi、Cuのような卑金属粉末が使用される。

#### 【0017】

【実施例】以下本発明の実施例を、比較例とともに説明する。

##### (イ) ビヒクルの調製

##### 実施例1

デカン、デカノール、ベンゼンを、それぞれ41重量%、15重量%、26重量%で混合した有機溶剤を用いて、該有機溶剤をホットプレート上にて60℃まで加熱し、その中に有機バインダーとしてエトキシシル基を51.2重量%含有するエチルセルロース樹脂Aを18重量%攪拌羽で攪拌しながら添加してビヒクルを作製した。

##### 【0018】実施例2

デカン、デカノール、ベンゼンを、それぞれ48重量%、11重量%、29重量%で混合した有機溶剤を用いて、該有機溶剤をホットプレート上にて60℃まで加熱し、その中に有機バインダーとしてエトキシシル基を49.5重量%含有するエチルセルロース樹脂Bを12重量%攪拌羽で攪拌しながら添加してビヒクルを作製した。

##### 【0019】実施例3

デカン、デカノール、ベンゼンを、それぞれ48重量%、11重量%、29重量%で混合した有機溶剤を用いて、該有機溶剤をホットプレート上にて60℃まで加熱し、その中に有機バインダーとしてエトキシシル基を53重量%含有するエチルセルロース樹脂Cを12重量%攪拌羽で攪拌しながら添加してビヒクルを作製した。

##### 【0020】比較例1

デカン、デカノール、ベンゼンを、それぞれ48重量

%、7重量%、33重量%で混合した有機溶剤を用いて、該有機溶剤をホットプレート上にて60℃まで加熱し、その中に有機バインダーとしてエトキシシル基を49.0重量%含有するエチルセルロース樹脂Dを12重量%を用いた。しかし樹脂が溶解しないためビヒクルは

作製できなかった。実施例1～3と比較例1の結果を併せて表1に示す。

【0021】

【表1】

|      | エトキシ<br>シル基<br>(重量%) | 樹脂<br>種 | バインダー<br>(重量%) | デカン<br>(重量%) | デカノ<br>ール<br>(重量%) | ベン<br>ゼン<br>(重量%) | ビヒクル<br>作製状態 |
|------|----------------------|---------|----------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------|
| 実施例1 | 51.2                 | A       | 18             | 41           | 15                 | 26                | 可            |
| 実施例2 | 49.5                 | B       | 12             | 48           | 11                 | 29                | 可            |
| 実施例3 | 53.2                 | C       | 12             | 48           | 11                 | 29                | 可            |
| 比較例1 | 49.0                 | D       | 12             | 48           | 7                  | 33                | 不可           |

#### 【0022】(ロ)積層体の調製

##### 実施例4

##### (a)ペーストの調製

実施例1のビヒクルに金属粉末としてNi粉末を加え、3本ロールミルにより十分混練した後、組成調整用としてn-デカンを加えてさらに混練し、ペーストaを作製した。ペーストaの組成は、Ni粉末が60重量%、有機バインダーが4重量%、有機溶剤が36重量%であった。ペーストaの総有機溶剤量を100重量%に換算した時、n-デカンが75重量%、デカノールが9重量%、ベンゼンが16重量%の割合になった。

##### 【0023】(b)誘電体グリーンシートの製造

微細化したチタン酸バリウム粉末90重量%と、アクリル樹脂4重量%と、水6重量%とからなるビヒクルを混練してセラミックスラリーとし、これをドクターブレード法によって誘電体グリーンシートに成形した。

##### 【0024】(c)グリーンシートアタック評価

内部電極用ペーストaを前記誘電体グリーンシートにスクリーン印刷した。スクリーンは、325メッシュ、1.8×1.8cmのパターンのものを使用した。グリーンシートを印刷直後から5分間放置した時、目視にてグリーンシートに溶解および穴やしわができていないかの確認を行った。その結果グリーンシートアタックは問題とならない程度のものであった。

##### 【0025】実施例5

実施例1のビヒクルを用い、Ni粉末が50重量%、有機バインダーが4重量%、有機溶剤が46重量%の組成を有するペーストbを作製した。ペーストbの総有機溶剤量を100重量%に換算した場合、n-デカンが80重量%、デカノールが7重量%、ベンゼンが13重量%の割合であった。このペーストbを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートアタックは問題とならないものであった。

##### 【0026】実施例6

実施例2のビヒクルを用い、Ni粉末が55重量%、有

機バインダーが3重量%、有機溶剤が42重量%の組成を有するペーストcを作製した。ペーストcの総有機溶剤量を100重量%に換算した時、n-デカンが76重量%、デカノールが7重量%、ベンゼンが17重量%の割合であった。このペーストcを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートアタックは問題とならないものであった。

##### 【0027】実施例7

実施例2のビヒクルを用い、Ni粉末が45重量%、有機バインダーが3重量%、有機溶剤が52重量%の組成を有するペーストdを作製した。ペーストdの総有機溶剤量を100重量%に換算した時、n-デカンが81重量%、デカノールが5重量%、ベンゼンが14重量%の割合であった。このペーストdを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートアタックは問題とならないものであった。

##### 【0028】実施例8

実施例3のビヒクルを用い、Ni粉末が45重量%、有機バインダーが3重量%、有機溶剤が52重量%の組成を有するペーストeを作製した。ペーストeの総有機溶剤量を100重量%に換算した時、n-デカンが81重量%、デカノールが5重量%、ベンゼンが14重量%の割合であった。このペーストeを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートアタックは問題とならないものであった。

【0029】次に比較のために実施例1と同様の方法で下記するビヒクルα、βを作製した。

ビヒクルα：デカン、デカノール、ベンゼンをそれぞれ35重量%、13重量%、40重量%で混合した有機溶剤を用いた。また有機バインダーはエトキシシル基を49.5%含有するエチルセルロース樹脂Bを12重量%用いた。

【0030】ビヒクルβ：デカン、ヘプタノール（融

点：176、8℃)、ベンゼンをそれぞれ48重量%、11重量%、29重量%で混合した有機溶剤を用いた。また有機バインダーはエトキシシル基を53、0重量%有するエチルセルロース樹脂Cを12重量%用いた。

#### 【0031】比較例2

ビヒクル $\alpha$ を用い、実施例4と同様にNi粉末が60重量%、有機バインダーが4重量%、有機溶剤が36重量%の組成を有する内部電極用ペーストfを得た。総有機溶剤量を100重量%に換算した時、n-デカンが69重量%、デカノールが8重量%、ベンゼンが23重量%の割合であった。このペーストfを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートに膨潤が見られた。

#### 【0032】比較例3

ビヒクル $\alpha$ を用い実施例8と同様にNi粉末が45重量%、有機バインダーが3重量%、有機溶剤が52重量%の組成を有する内部電極用ペーストgを得た。総有機溶剤量を100重量%と換算した時、n-デカンが63重

量%、デカノールが6重量%、ベンゼンが31重量%の割合であった。このペーストgを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートにしわができた穴があいた。

#### 【0033】比較例4

ビヒクル $\beta$ を用い、実施例8と同様にNi粉末が45重量%、有機バインダーが3重量%、有機溶剤が52重量%の組成を有する内部電極用ペーストhを得た。総有機溶剤量を100重量%と換算した時、n-デカン8重量%、ヘプタノールが5重量%、ベンゼンが14重量%の割合であった。このペーストhを実施例4と同様の誘電体グリーンシート上に実施例4と同様にして印刷した後、目視による評価をしたが、その結果グリーンシートに穴があいた。実施例4～8と比較例2～4の結果を併せて表2に示す。

#### 【0034】

【表2】

|    | ビヒクル          | Ni<br>(重量%) | バイン<br>ダー<br>(重量%) | デカン<br>(重量%) | デカノ<br>ール<br>(重量%) | ベンゼン<br>(重量%) | シート<br>アタック |
|----|---------------|-------------|--------------------|--------------|--------------------|---------------|-------------|
| 実4 | 実施例1          | 60          | 4                  | 75           | 9                  | 16            | ○           |
| 5  | 実施例1          | 50          | 4                  | 80           | 7                  | 13            | ○           |
| 施6 | 実施例2          | 55          | 3                  | 76           | 7                  | 17            | ○           |
| 7  | 実施例2          | 45          | 3                  | 81           | 5                  | 14            | ○           |
| 例8 | 実施例3          | 45          | 3                  | 81           | 5                  | 14            | ○           |
| 比2 | ビヒクル $\alpha$ | 60          | 4                  | 69           | 8                  | 23            | △           |
| 較3 | ビヒクル $\alpha$ | 45          | 3                  | 63           | 6                  | 31            | ×           |
| 例4 | ビヒクル $\beta$  | 45          | 3                  | 81           | *5                 | 14            | ×           |

\*はデカノールに替えヘプタノールを用いた。

【0035】なお表2における各ペーストのシートアタックの欄において、穴やしわが発見されたものをシートアタック有りとして「×」、穴やしわは確認されなかったもののシートの膨潤が見受けられたものを「△」、穴やしわおよび膨潤が見受けられないものをシートアタック無しとして「○」で表示した。また表中デカン、デカノール、ベンゼンの総有機溶剤量を100重量%に換算した。表2より分かる通り、実施例4～8の各ペーストはグリーンシートアタックが見受けられなかった。

#### 【0036】

【発明の効果】以上述べた通り本発明によれば、有機バインダーとしてエトキシシル基を49、5～53重量%含有するエチルセルロース系樹脂を用い、有機溶剤に脂肪族炭化水素と、融点が194～350℃の脂肪族系高級アルコールおよび芳香族炭化水素との混合物を用いて作製したビヒクルを使用した内部電極ペーストは、薄膜のアクリル系誘電体グリーンシートのシートアタックを抑制できる効果を奏することができる。